

Polymere Festkörperelektrolyte auf Basis funktionalisierter Copoly(m-phenylen)e

Patent number: DE19535086
Publication date: 1997-03-27
Inventor: MUELHAUPT ROLF DR (DE); FREY HOLGER DR (DE); ZERFASS TORSTEN (DE); LEDJEFF-HEY KONSTANTIN (DE); NOLTE ROLAND (DE)
Applicant: FRAUNHOFER GES FORSCHUNG (DE)
Classification:
 - international: C08G61/10; C25B13/04; H01M8/10; H01M8/22; B01J39/18
 - european: C08G61/10; C08J5/22B2D; H01M8/10E2
Application number: DE19951035086 19950921
Priority number(s): DE19951035086 19950921

Also published as:

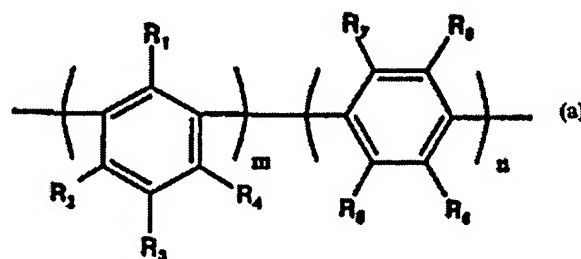


WO9711099 (A3)
 WO9711099 (A2)
 WO9711099 (A2)
 EP0852071 (A3)
 EP0852071 (A2)

more >>

Abstract of DE19535086

The invention concerns a solid polymer electrolyte with a hydrophobic backbone which is at least partially functionalized by ionic groups. The invention also concerns a process for preparing the polymer according to the invention and a preferred use thereof. The invention is characterized in that the polymer backbone comprises a copoly(m-phenylene) which contains at least 20 mol.% m-phenylene units and has structure (a), in which R1 to R8 are hydrogen, aryl, oxyaryl, thioaryl, sulphonaryl, carbonylaryl, oxyaryloxyaryl, hydroxyl or ionically dissociable groups.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

Offenlegungsschrift

DE 195 35 086 A 1

⑤ Int. Cl.⁸:
C 08 G 61/10
H 01 M 8/10
H 01 M 8/22
C 25 B 13/04
// B 01 J 39/18

⑳ Aktenzeichen: 195 35 086.3
㉑ Anmeldetag: 21. 9. 95
㉒ Offenlegungstag: 27. 3. 97

DE 195 35 086 A 1

㉑ Anmelder:
Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE

㉒ Vertreter:
Anwaltskanzlei München, Rösler, Steinmann, 80689
München

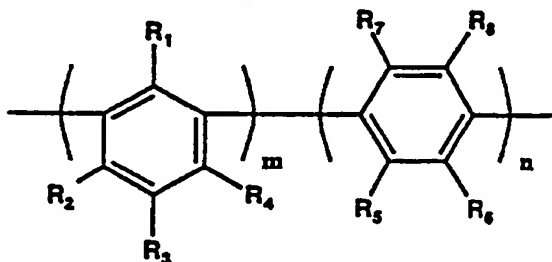
㉓ Erfinder:
Mülhaupt, Rolf, Dr., 79117 Freiburg, DE; Frey,
Holger, Dr., 79100 Freiburg, DE; Zerfass, Torsten,
79117 Freiburg, DE; Ledjeff-Hey, Konstantin, 79379
Müllheim, DE; Nolte, Roland, 79211 Denzlingen, DE

㉔ Entgegenhaltungen:
E.B.Stephens and J.M.Tour Macromolecules 1993,
26,2420-2477;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉕ Polymere Festkörperelektrolyte auf Basis funktionalisierter Copoly(m-phenylen)e

㉖ Beschrieben wird ein polymerer Festkörperelektrolyt mit einem hydrophoben Rückgrat, das zumindest teilweise durch ionische Gruppen funktionalisiert ist. Ferner wird ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Polymers sowie eine bevorzugte Verwendung beschrieben. Die Erfindung zeichnet sich dadurch aus, daß das Rückgrat des Polymers ein Copoly(m-phenylen) aufweist, das wenigstens 20 Mol-% m-Phenyleneinheiten enthält und von nachstehender Struktur ist:



wobei R_1 bis R_8 Wasserstoff, Aryl, Oxyaryl, Thioaryl, Sulfonyl, Carbonylaryl, Oxyaryloxyaryl, Hydroxyl oder ionisch dissoziierbare Gruppen sind.

DE 195 35 086 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 01. 97 702 013/163

19/25

Die Erfindung bezieht sich auf einen polymeren Festkörperelektrolyt mit einem hydrophoben Rückgrat, das zumindest teilweise durch ionische Gruppen funktionalisiert ist.

5 Polymere Festkörperelektrolyte (Polymerelektrolyte) sind ionenaustauschende Membranen, die aus Polymeren mit ionischen Gruppen bestehen. Sie besitzen hohe Ionenleitfähigkeit und im Gegensatz zu flüssigen Systemen mechanische Stabilität. Sie kommen in verschiedenen Anwendungen, wie z. B. Ionenaustauschern, (Wasser-)elektrolyseuren, Batterien oder Brennstoffzellen zum Einsatz. Die Erfindung betrifft Polymerelektrolyte, die vorwiegend zum Einsatz in Brennstoffzellen und Elektrolyseuren dienen.

10 Nachteile flüssiger Elektrolyte, wie bspw. ihre Korrosivität, die Notwendigkeit von Umwälzungseinrichtungen und bei der Anwendung in Brennstoffzellen die Diffusion von Brenngas und Sauerstoff durch den Elektrolyten, was zu einem verringerten Wirkungsgrad der Brennstoffzelle führt, entfallen bei Polymerelektrolyten. Aus diesen Gründen ermöglichen Polymerelektrolyte eine vereinfachte, kompakte Konstruktion der Zellen, die zudem eine höhere Lebensdauer besitzen. Polymerelektrolyte für den Einsatz in Brennstoffzellen und Elektrolyseuren müssen die folgenden Eigenschaften aufweisen:

- 1) hohe Protonenleitfähigkeit
- 2) keine Elektronenleitfähigkeit
- 3) mechanische Stabilität
- 20 4) chemische und elektrochemische Langzeitstabilität
- 5) gute thermische Stabilität in wäßrigen Medien (geringe Quellung auch im Bereich des Siedepunktes von Wasser)
- 6) geringe Gasdurchlässigkeit.

25 Der Gebrauch perfluorsulfonierter Membranen, wie Nafion (Warenzeichen der Firma DuPont) ist seit vielen Jahren Stand der Technik. Ungünstigerweise stehen diese Materialien nur mit fest definierten Kenngrößen (Dicke, Ionenaustauschkapazität) zur Verfügung und sind nicht thermoplastisch oder aus Lösungen verarbeitbar. Ferner fallen die hohen Herstellungskosten negativ ins Gewicht.

30 Daher sind bereits andere Materialien als Alternativen zu Nafion untersucht worden. Eine Übersicht hierzu findet sich in einem Artikel von A.E. Steck, "Proceedings of the first international symposium on new materials for fuel cell systems", 1995, Savadogo, Roberge, Veziroglu, Montreal, Canada.

Membranen auf Basis anderer Fluorpolymere sind z. B. in der US 4,469,579, US 4,940,525 und der WO 94/03503 beschrieben. Ferner gehen sulfonierte Poly(phenylenether) aus der US 3,259,592, US 3,484,293 oder der US 3,528,858 hervor. Überdies sind Membranmaterialien auf Basis aromatischer Polyetherketone aus der EP 0 575 807 A1 oder EP 0 574 791 A2 bekannt. Polymerelektrolyte auf Basis sulfonierter Poly(p-phenylen) werden in der WO 94/24717 beschrieben.

Diese bekannten Materialien zeigen jedoch zumeist unzureichende Ionenleitfähigkeit, thermische oder Langzeitstabilität oder bedürfen eines komplexen Herstellungsprozesses.

40 Die durch die WO 94/24717 beschriebenen, sulfonierten Polymere mit Poly(p-phenylen)-Rückgrat müssen aufgrund ihrer rigiden Struktur und ihres hohen Kristallinitätsgrads, solubilisierende Seitenketten aufweisen, damit sie verarbeitet werden können.

Dies macht jedoch aufwendige Reaktionsschritte zur Einführung dieser Seitenketten in die Ausgangs-Monomere erforderlich. Ferner sind die Seitenketten bei der Sulfonierung teilweise nicht stabil und müssen extra geschützt werden. Darüberhinaus verringern sie die chemische und thermische Stabilität der Produktmaterialien.

45 Die Eigenschaften der bislang bekannten polymeren Festkörperelektrolyte resultieren insbesondere aus der speziellen chemischen Konstitution der Polymermoleküle. Neben einem möglichst unpolaren Rückgrat besitzen sie ionisch dissoziierbare funktionelle Gruppen. Die in Gegenwart von Wasser erzeugten Ladungen und das hydrophobe Rückgrat führen zu Phasenseparation in ionenreiche und an Ionen verarmte Bereiche. Es entstehen mit Wasser gefüllte, protonenleitfähige Kanäle. Die aggregierten Ionen wirken als physikalische Vernetzungsstellen für die Polymermoleküle. Auf diese Weise entsteht ein makroskopisch elastisches, thermisch reversibles, physikalisches Netzwerk.

50 Im Falle von Nafion ist der Gegensatz zwischen der Hydrophobie des Poly(tetrafluorethylen)-Rückgrats und den polaren, ionischen Gruppen besonders ausgeprägt. Die Einsatzfähigkeit von Nafion bei hohen Temperaturen dürfte hier ihre Ursache haben. Im Gegensatz dazu weisen die Alternativmaterialien zumeist Heteroatome im Rückgrat, d. h. Polaritäten, auf, die bei hoher Temperatur durch Wasserangriff zum Abbau des Netzwerkes führen, was sich in Erweichung äußert.

Funktionalisierte Polyphenylene auf Basis von Poly(p-phenylen) sind wie bereits erwähnt in der US 3,376,235 und in der PCT WO 94/24717 beschrieben.

60 Die US 3,376,235 beschreibt ein lineares, sulfoniertes Poly(p-phenylen) mit 1 bis 2 Sulfonsäuregruppen pro 10 Phenylenringe. Unsubstituiertes Poly(p-phenylen) (PPP) ist aufgrund der rigiden Struktur ("rigid rod") hochkristallin, unschmelzbar und extrem unlöslich. Es ist chemisch und thermisch sehr stabil, aber aufgrund der genannten Eigenschaften kaum verarbeitbar. Die Sulfonierung gemäß US 3,376,235 erfordert folglich sehr drastische Bedingungen (Oleum, 1 bis 50 Stunden Reaktionszeit bei 25 bis 200°C). Als Produkte werden dunkelbraune, immer noch unlösliche sulfonierte Materialien erhalten. Aufgrund der Unlöslichkeit können daraus jedoch keine Membranen hergestellt werden. Außerdem kommen Kondensationsreaktionen bei der Synthese von PPP aufgrund dem mit der Unlöslichkeit verbundenen Ausfallen des Polymers schon im Stadium von Oligomeren von 6 bis 10 Phenyleneinheiten zum Erliegen.

Seit den 50er Jahren ist das gängige Konzept zur Solubilisierung von PPP bekannt. Die Einführung von Substituenten führt wegen der damit verbundenen Störung der Kristallstruktur und verbesserten Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel zu einer stark verbesserten Löslichkeit der substituierten Poly(p-phenylene). Umfangreiche Untersuchungen wurden z. B. von Kern, Heitz und Rehahn angestellt (siehe hierzu die angegebenen Literaturstellen 1 bis 10).

Auf Basis von solchem mit Substituenten solubilisierten PPP sind Polymerelektrolyte in der WO 94/24717 beschrieben.

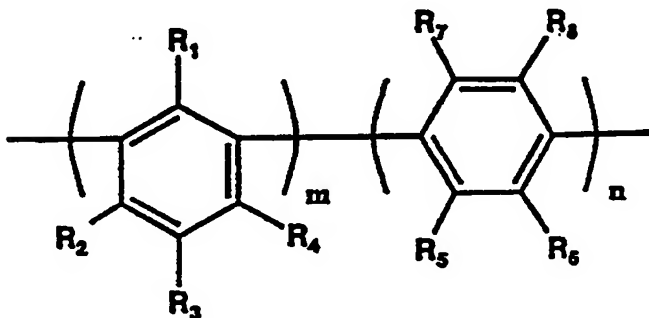
Aus der WO 94/24717 ist bekannt, daß die Substitution des PPP-Rückgrats Voraussetzung für die weitere Verarbeitung ist.

Nachteile dieses bekannten Konzeptes der Solubilisierung durch Seitengruppen oder -ketten sind die relativ aufwendigen Monomersynthesen und die gegenüber unsubstituierten Polyphenylenen signifikant verringerte thermische Stabilität, insbesondere bei Vorhandensein von Alkylketten im Molekül. Die Sulfonierung der rigid-rod-Polyphenylene nach WO 94/24717 erfordert zudem Reaktionszeiten im Bereich von Stunden. Die Seitenketten können sich ferner bei der Sulfonierung unkontrolliert zersetzen und müssen z. T. vor der Sulfonierung geschützt werden. Das Material zeigt einen spezifischen Widerstand von mindestens etwa $50 \Omega \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert liegt etwa um den Faktor 6–10 höher als bei Nafion.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, polymere Festkörperelektrolyte mit einem vorzugsweisen hydrophoben Rückgrat, das zumindest teilweise durch ionische Gruppen funktionalisiert ist, derart weiterzubilden, daß zur Herstellung keine für die weitere Bearbeitung vorzusehenden Seitenketten bzw. -gruppen erforderlich sind. Die Materialien sollen zudem nicht auf der Basis des in der WO 94/24717 beschriebenen "rigid-rod"-Konzeptes hergestellt werden. Überdies sollen die thermischen und chemischen Stabilitätseigenschaften der Polymere verbessert werden. Schließlich soll erreicht werden, daß die Herstellungsverfahren verkürzt und damit verbilligt werden können. Das weiterzubildende Polymer soll insbesondere für den Einsatz als Elektrolytmembran in Elektrolyse-Vorrichtungen oder in Brennstoffzellen geeignet sein.

Die Lösung der der Erfindung zugrundeliegenden Aufgabe ist in den Ansprüchen 1, 10 und 13 angegeben. Die Erfindung in vorteilhafter Weise weiterbildende Merkmale sind in den Unteransprüchen enthalten.

Erfindungsgemäß ist ein polymerer Festkörperelektrolyt mit einem vorzugsweise hydrophoben Rückgrat, das zumindest teilweise durch ionische Gruppen funktionalisiert ist, derart weitergebildet, so daß das Rückgrat des Polymers ein Copoly(m-phenylene) aufweist, das wenigstens 20 Mol-% m-Phenyleneinheiten enthält und von nachstehender Struktur ist:



wobei R1 bis R8 Wasserstoff, Aryl, Oxyaryl, Thioaryl, Sulfonaryl, Carbonylaryl, Oxyaryloxyaryl, Hydroxyl oder ionisch dissoziierbare Gruppen sind.

Der Erfindung liegt die überraschende Erkenntnis zugrunde, daß durch Einbau von m-Phenyleneinheiten in PPP ein lösliches und schmelzbares Poly(m-phenylene-co-p-phenylene) trotz Abwesenheit von solubilisierenden Seitenketten erhalten wird.

Die für die Solubilisierung erforderliche Störung der Kristallstruktur wird hier gleichsam durch "Knicke" in der Polyphenylenkette erreicht und kann mit Hilfe von Seitenketten weiter verbessert werden. Solche Copoly(m-phenylene), wie auch Poly(m-phenylene), die keine rigid-rod-Polymere sind, lassen sich dennoch durch Sulfonierung in Polymerelektrolyte überführen.

In vorteilhafter Weise ist bei den neuen Materialien im Gegensatz zu den bekannten rigid-rod-Polyphenylenen die Substitution mit Seitenketten für die Verarbeitbarkeit nicht zwingend erforderlich.

Auch ohne Ringsubstitution ist bei Copolymeren mit überwiegend m-Verknüpfung der Wiederholungseinheiten Sulfonierung und Elektrolytherstellung möglich. Die Erfindung gestattet erstmals die Synthese von Polymerelektrolyten, deren Polymermoleküle nur die ionischen Gruppen, besitzen. Der Vorteil solcher Systeme gegenüber Systemen mit längeren Seitengruppen wurde in WO 94/03503 bereits für fluorierte Materialien gefunden.

Die polymeren Festkörperelektrolyte dieser Erfindung bestehen aus Copoly(m-phenylene) der Struktur (1) mit mindestens 20 Mol-% m-Phenyleneinheiten. Vorzugsweise ist ein Grad der Funktionalisierung mit ionisch dissoziierbaren Gruppen größer als 0 und kleiner als 1 zu wählen. Unter diesem Funktionalisierungsgrad soll die mittlere Anzahl von ionischen Gruppen pro Wiederholungseinheit verstanden werden. Dabei können die ionischen Gruppen statistisch über das Polymer verteilt oder vorzugsweise an bestimmte Wiederholungseinheiten gebunden sein.

Die Copoly(m-phenylene) können statistisch, alternierend, segmentiert oder von anderer Ordnung sein. Vorteilhafterweise eignen sich statistisch strukturierte Copoly(m-phenylene) für den Einsatz als Polymerelektrolyte.

Im weiteren wird zu einem Verfahren beschrieben mit dem es erstmals gelingt, derartig strukturierte Copoly(m-phenylen) in statistischer Anordnung zu synthetisieren.

Die Substituenten R1 bis R8 können Wasserstoff, Aryl, Oxyaryl, Thioaryl, Sulfonaryl, Carbonylaryl, Oxyaryloxyaryl, Hydroxyl oder ionisch dissoziierbare Gruppen sein.

5 Vorzugsweise kommen als ionisch dissoziierbare Gruppen insbesondere Sulfonfyl (-SO₃H), Carboxyl (-COOH) oder Phosphoryl (-PO(OH)₂) in Betracht.

Die Substituenten-Paare R2/R3 oder R3/R4 und/oder R5/R6 oder R7/R8 können ferner annelierte Arylenringe sein.

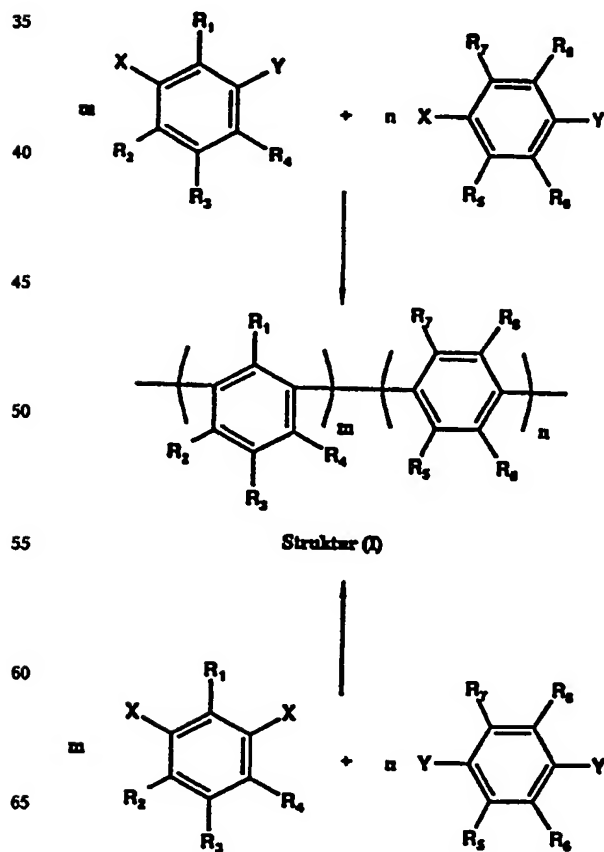
Die erfindungsgemäßen Polymerelektrolyte weisen grundsätzlich ein Copoly(m-phenylen)-Rückgrat mit ähnlicher Hydrophobie auf, wie das Poly(tetrafluorethylen)-Rückgrat von Nafion.

Überraschend ist gefunden worden, daß sich auch unsubstituierte Copoly(m-phenylen) und Poly(m-phenylen) durch Funktionalisierung mit ionischen Gruppen in Polymerelektrolyte umwandeln lassen. Die bei dieser Polymerklasse nicht zwingend gegebene Notwendigkeit von solubilisierenden Seitenketten vereinfacht die Synthese sehr.

15 Die erfindungsgemäßen polymeren Festkörperelektrolyte, besitzen ein thermisch und chemisch extrem resistentes, hochhydrophobes Rückgrat aus Copoly(m-phenylen), das durch ionische Gruppen funktionalisiert ist. Sie zeigen neben einer hohen Protonenleitfähigkeit ein sehr günstiges Quellungsverhalten, was sich in einer guten mechanischen Stabilität auch bei etwa 100°C äußert. Außerdem sind die Materialien aus Lösungen in dipolaraprotischen Solventien verarbeitbar und daher in beliebigen Schichtdicken zugänglich. Die Fülle von literaturbekannten, teilweise sehr gut untersuchten Phenyl-Kupplungsreaktionen könnte die Copoly(m-phenylen) darüber hinaus aus kostengünstigen Edukten zugänglich machen.

20 Als Voraussetzung für die erfindungsgemäße Festkörperelektrolytherstellung ist darüberhinaus für die Behandlung von Copoly(m-phenylen) ein Sulfonierungsverfahren mittels Chlorsulfonsäure entwickelt worden, das mit geringem apparativen und materiellem Aufwand und kurzen Reaktionszeiten bei Raumtemperatur realisierbar ist. Die Erfindung schließt auch ein Herstellverfahren für Membranen aus funktionalisierten Copoly(m-phenylen) ein.

Die Synthese von Copoly(m-phenylen) kann prinzipiell auf zwei Weisen erfolgen. Einerseits kann ein Copoly(m-phenylen) ohne ionische Gruppen mit solchen Gruppen versehen werden. Vorzugsweise geschieht dies durch Sulfonierung. Andererseits können die ionischen Gruppen schon bei der Polymerisation in den Monomeren enthalten sein. Die Synthese der Copoly(m-phenylen) kann durch eine regioselektive oder zumindest überwiegend regioselektive Kupplung bifunktioneller Aromaten nach einem der folgenden Prinzipien erfolgen:



Je nach der Elektronegativität der Substituenten X und Y unterscheidet man reduktive, oxidative oder redoxneutrale Aromatenkupplungen. Eine Fülle von Reaktionen sind aus der Literatur bekannt.

Bei redoxneutralen Verfahren ist der Substituent X elektronegativer und der Substituent Y weniger elektronegativer als Kohlenstoff oder umgekehrt. Die Reaktion verläuft übergangsmetallkatalysiert unter Bildung des Salzes XY. Prozesse sind u. a. von T. Yamamoto et al. (siehe Literaturstelle 11) ($X = \text{MgBr}$, $Y = \text{Cl, Br}$) oder von M. Rehahn et al. (Literaturstellen 9 und 10) ($X = \text{B(OH)}_2$, $Y = \text{Br, I}$) beschrieben.

Im Falle von oxidativen Verfahren sind X und Y elektropositiver als Kohlenstoff (Wasserstoff, Metalle), jedoch weisen diese bekannten Verfahren nur unzureichende Regioselektivität auf und sind zur gezielten Synthese von Copoly(m-phenylen)en weniger geeignet.

Bei reduktiven Methoden werden schließlich in Gegenwart eines Reduktionsmittels Aromaten mit elektronegativeren Substituenten X und Y polymerisiert.

Zur Herstellung von Copoly(m-phenylen)en der obenstehenden Struktur (I) (mit $X = \text{B(OH)}_2$ und $Y = \text{Br}$ oder umgekehrt) eignet sich besonders die sogenannte Suzuki-Kupplung (palladiumkatalysierte redoxneutrale Kupplung von Arylboronsäuren und Arylhalogeniden), vgl. Rehahn et al. (Literaturstelle 9).

Sie zeichnet sich durch hohe Regioselektivität aus und toleriert eine Reihe von funktionellen Gruppen. Die Durchführung erfolgt beispielsweise in einem kräftig gerührten Zweiphasengemisch aus etwa gleichen Volumina eines Aromaten im Siedebereich von etwa 80 bis 130°C (wie z. B. Toluol oder Benzol) und der wäßrigen Lösung einer Base (z. B. 1–2 molare Natriumcarbonatlösung). Als Katalysator wird bevorzugt Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium-0 in Konzentrationen von 0,1 bis 0,6 Mol-%, insbesondere aber in Konzentrationen zwischen 0,2 und 0,5 Mol-% bezogen auf die Boronsäuregruppen eingesetzt. Die Reaktion erfolgt in siedender Mischung zwischen 1 und 12 Stunden. Die unsubstituierten Copoly(m-phenylen)e fallen aufgrund ihrer Unlöslichkeit während der Reaktion aus.

Die Bildung von Copolymeren konnte spektroskopisch (IR und ^{13}C -Festkörper NMR) und mit Hilfe von DSC gezeigt werden. Das tatsächliche Einbauverhältnis der Wiederholungseinheiten im Polymer in Abhängigkeit vom eingesetzten Monomerenverhältnis konnte am Beispiel unsubstituierter Copoly(m-phenylen)e ($\text{R}_1 - \text{R}_8 = \text{H}$ in der Struktur (I)) durch quantitative FT-IR-Spektroskopie untersucht werden. Es hat sich gezeigt, daß etwa 5–10% weniger meta-Einheiten ins Polymer eingebaut wurde als im Monomeregemisch eingesetzt.

Während solubilisierende Seitenketten durch Abbau die thermische Stabilität der Polymeren bekanntermaßen auf etwa 350°C (Stickstoffatmosphäre) begrenzen, zeigten die unsubstituierten Copoly(m-phenylene) eine thermische Stabilität bis etwa 550°C (Stickstoffatmosphäre) und stellen damit thermisch extrem stabile Materialien dar.

Besonders hervorzuheben ist ein Copoly(m-phenylen) das aus 65% 3-Bromphenylboronsäure und 35% 4-Bromphenylboronsäure synthetisierbar ist. Es ist überraschenderweise in unpolaren Solventien wie Paraffinen bei etwa 180°C löslich und besitzt einen Schmelzpunkt von 210°C. Auf diese Weise kann erstmals ein unsubstituiertes, schmelzbares und lösliches Polyphenylen erhalten werden.

Sind ionisch dissoziierbare Gruppen nicht schon in den Monomeren vorhanden, so können sie in die Copoly(m-phenylen)e vorzugsweise durch Sulfonierung eingeführt werden. In der Regel wird das Polymerrückgrat oder aber Seitengruppen sulfoniert. Es sind verschiedene Sulfonierungsmethoden bekannt, wie die Umsetzung mit konzentrierter Schwefelsäure, Oleum, einer Mischung aus Schwefelsäure und Thionylchlorid, Schwefeltrioxid oder die Behandlung mit Chlorsulfonsäure. Die für das jeweilige Copoly(m-phenylen) geeigneten Sulfonierungsbedingungen können durch Versuchsreihen mit zunehmend härteren Bedingungen ermittelt werden.

Standardmethode bei der Herstellung von Polymerelektrolyten ist die Sulfonierung mit konzentrierter Schwefelsäure oder Oleum (vgl. WO 94/24717, EP 0 575 807 A1, EP 0 574 791 A2). Dabei sind jedoch Reaktionszeiten im Bereich von Stunden erforderlich.

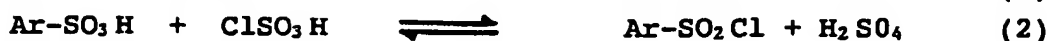
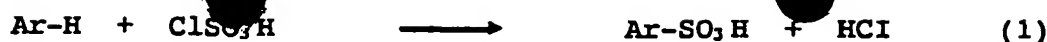
Besondere Synergieeffekte werden, wie schon aus der Nafionchemie bekannt, von der Kombination von Carbonsäure- und Sulfonsäurefunktionalitäten erwartet.

Erfindungsgemäß ist ein Verfahren zur Herstellung eines polymeren Festkörperelektrolyten derart angegeben, daß das Polymer ein Copoly(m-phenylen) mit der oben genannten Struktur (I) ist, das unter Zugabe eines Sulfonierungsmittels sulfoniert wird. Nach Beendigung der Sulfonierung wird das sulfonierte Copoly(m-phenylen) in einem organischen Lösungsmittel gelöst. Anschließend wird die Lösung auf einen Träger aufgebracht, auf dem das Lösungsmittel abgedampft wird. Unter Zugabe von Wasser wird sodann der auf dem Träger verbleibende Film abgelöst und aufgequollen.

Vorzugsweise lassen sich die Copoly(m-phenylen)e der obengenannten Struktur sehr schnell mit Hilfe von Chlorsulfonsäure in Chloroform sulfonieren. Dazu wird das in Chloroform als Stabilisator vorhandene Ethanol zunächst mit einem Überschuß an Chlorsulfonsäure umgesetzt und das Chloroform abdestilliert. Man verwendet der Einfachheit halber das bei der Destillation anfallende, an der Luft rauchende, mit Chlorwasserstoff gesättigte Chloroform ohne weitere Vorbehandlung. Das Copoly(m-phenylen) wird in diesem Chloroform suspendiert und unter kräftigem Rühren mit einer Lösung von Chlorsulfonsäure in dem gleichen Lösungsmittel behandelt. Es ergeben sich Reaktionszeiten im Bereich von Sekunden.

Nach der erforderlichen Zeit wird die Reaktion durch Quenchen mit Methanol gestoppt. Nach der Aufarbeitung erhält man in dipolar-aprotischen Lösungsmitteln wie N,N-Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid unter Erwärmen lösliche, sulfonierte Copoly(m-phenylen)e.

Sulfoniert man unter härteren Bedingungen, z. B. durch mehrstündige Einwirkung von unverdünnter Chlorsulfonsäure, so erhält man ein über SO_2 -Brücken vernetztes Duomer, das unlöslich ist. Die Vernetzung erfolgt gemäß folgendem Mechanismus:



Im ersten Schritt werden aromatische Ringe des Polymerrückgrats (Ar) durch Chlorsulfonsäure sulfoniert (Gleichung (1)).

In Gegenwart eines Überschusses von Chlorsulfonsäure steht die aromatische Sulfonsäure mit der Verbindung $\text{Ar-SO}_2\text{Cl}$, die sich als arylsubstituierte Chlorsulfonsäure auffassen läßt, im Gleichgewicht (Gleichung (2)).

Ähnlich der Chlorsulfonsäure sollte die arylsubstituierte Chlorsulfonsäure ihrerseits wieder sulfonierend wirken und mit einem weiteren aromatischen Ring unter Bildung einer SO_2 -Brücke reagieren können (Gleichung (3)).

Sind Ar und Ar' Wiederholungseinheiten von Polyphenylenketten, so führt die Reaktion gemäß Gleichung (3) zu einer chemischen Vernetzung. Die Sulfonierung und Vernetzung eines Copoly(m-phenylen)s konnte mit Hilfe von FT-IR-Spektren gezeigt werden.

Die nachstehenden Figuren zeigen die charakteristischen Spektren der den Festkörperelektrolyten zugrundeliegenden Copoly(m-phenylen)e. Es zeigen:

Fig. 1 a,b,c FT-IR-Spektren verschiedener Copoly(m-phenylen)e, hergestellt aus 65% 3-Bromphenylboronsäure und 35% 4-Bromphenylboronsäure

Fig. 2 FT-IR-Spektren verschiedener Copoly(m-phenylen-co-p-phenylen)e und

Fig. 3 ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren von Copoly(m-phenylen-co-p-phenylen)e.

Fig. 1 zeigt die FT-IR-Spektren des nicht sulfonierten Copoly(m-phenylen)s (siehe Fig. 1a), das mit Hilfe der nachstehend beschriebenen Maßnahme 1b herstellbar ist. Fig. 1b zeigt das mit der Maßnahme 2 sulfonierten Copoly(m-phenylen)s und Fig. 1c das über Nacht mit reiner Chlorsulfonsäure extrem stark sulfonierten Copoly(m-phenylen)s, in Abhängigkeit von der Wellenzahl im Bereich von 2000 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} (KBr-Preßlinge).

Bei moderater Sulfonierung (Fig. 1b) sind neben charakteristischen Banden des Copoly(m-phenylen)s vier Banden bei $1214,7\text{ cm}^{-1}$, $1183,7\text{ cm}^{-1}$, $1111,1\text{ cm}^{-1}$ und $1054,3\text{ cm}^{-1}$ sichtbar. Die Bande bei $1054,3\text{ cm}^{-1}$ rührt von der Phenyl-Schwefel-Streckschwingung her, die drei übrigen sind auf drei charakteristische Schwingungen der SO_3 -Gruppen zurückzuführen. Ferner sieht man eine Bande bei $1638,5\text{ cm}^{-1}$, die durch die ebene Deformationsschwingung von Wasser hervorgerufen wird. Die sulfonierte Probe ist an Luft äquilibriert worden, so daß die Sulfonsäurefunktionalitäten als $\text{Ar-SO}_3^- \text{H}_3\text{O}^+$ vorlagen. Das Spektrum belegt die Sulfonierung des Copoly(m-phenylen)s gemäß Gleichung (1). Im Spektrum (siehe Fig. 1c) der stark sulfonierten Probe erkennt man zwei starke Banden bei 13024 cm^{-1} und $1167,8\text{ cm}^{-1}$. Sie entsprechen der symmetrischen und der asymmetrischen Schwingung der vernetzenden SO_2 -Gruppen, die gemäß Gleichung (3) entstanden sind. Der Sulfonierungsgrad kann aus Elementaranalysen berechnet werden (C-, H-, S-Bestimmung).

Die Herstellung der Elektrolytmembran erfolgt erfindungsgemäß durch Lösen der durch ionische Gruppen funktionalisierten Copoly(m-phenylen)e in einem organischen Lösungsmittel, vorzugsweise einem dipolaraprotischen Lösungsmittel, Aufbringen auf eine Glasunterlage und langsames Abdampfen des Lösungsmittels. Der sich ergebende Film wird anschließend in Wasser von der Unterlage abgelöst, wobei eine gequollene Membran entsteht.

Zur Herstellung einer erfindungsgemäßen Festkörperelektrolyt-Membran sind vorzugsweise folgende Maßnahmen zu treffen:

1. Maßnahme: Synthese von Copoly(m-phenylen)en ohne solubilisierende Seitenketten gemäß Struktur (I) mit R1-R8=H

a) Darstellung der Monomeren 3-Bromphenylboronsäure und 4-Bromphenylenboronsäure aus 1,3-Dibrombenzol bzw. 1,4-Dibrombenzol

In einem ausgeheizten und mit Stickstoff belüfteten 1-l-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Stickstoffeinlaß und Magnetrührer, werden 30 g (127,2 mmol) des jeweiligen Dibrombenzols in 400 ml absolutem Diethylether vorgelegt und auf -78°C gekühlt. 1,4-Dibrombenzol fällt dabei als feine Suspension aus. Unter Inertgas sind durch den Tropftrichter unter Rühren und weiterem Kühlen mit einer Geschwindigkeit von etwa 2 Tropfen/sec 52 ml einer 2,5 molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexanfraktion zuzutropfen. Anschließend ist die Mischung auf Raumtemperatur zu erwärmen und weiterhin bei Inertgasatmosphäre, unter Rühren in eine auf -78°C gekühlte Lösung von 75 ml Borsäuretrimethylester in 350 ml absolutem Ether zu überführen.

Bei Raumtemperatur ist die Lösung etwa 8 Stunden zu rühren und mit 200 ml 1 N Salzsäure zu versetzen. Dabei klärt sich unter kräftigem Rühren die anfangs trübe organische Phase und es entstehen eine viskose wäßrige und eine überstehende klare organische Phase. Danach kann die organische Phase leicht dekantiert werden. Durch Spülen mit Ether und Dekantieren sind Reste des Produktes aus dem Kolben zu entfernen. Die vereinigten organischen Phasen werden mit insgesamt 500 ml 2 N Natronlauge in Portionen von 200, 100, 100, 100 ml extrahiert. Dabei geht die Boronsäure als Boronat in die Natronlauge über. Die Natronlauge ist wiederum mit 150 ml Diethylether zu waschen. Anschließend ist die Lösung auf 0°C zu kühlen, wobei ihr unter weiterem Kühlen 6 N Salzsäure bis sich ein pH-Wert von 2 einstellte, zugegeben wird.

Dabei fällt die Boronsäure kristallin aus und kann nach Stehenlassen abgesaugt werden. Nach Trocknung im Vakuum ergeben sich 20 g (78% d. Th.) Rohprodukt.

Vor dem Einsatz zur Polymerisation sind die Boronsäuren durch Umkristallisation zu reinigen. Dazu werden sie in möglichst wenig Diethylether gelöst und durch Zugabe von Pentan und Kühlen auf -78°C ausgefällt. Nach Trocknen im Vakuum verbleiben 14,5 g (57%) reine 3-Bromphenylboronsäure bzw. 15 g (59%) reine 4-Bromphenylboronsäure.

Charakterisierung durch $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6):

- 4-Bromphenylboronsäure ($4\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{-B(OH)}_2$): $\delta = 7,3 \text{ ppm (s, 2 H), 7,6 ppm (d, 2 H), 7,9 ppm (d, 2 H)}$
- 3-Bromphenylboronsäure ($3\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{-B(OH)}_2$): $\delta = 7,35 \text{ ppm (t, 1 H), 7,4 ppm (s, 2 H), 7,6 ppm (d, 1 H), 7,85 ppm (d, 1 H), 8,05 ppm (s, 1 H)}$

b) Darstellung von Copoly(m-phenylen)en gemäß Struktur (1) mit R1-R8 = H aus 3-Bromphenylboronsäure und 4-Bromphenylboronsäure

10 g (49,8 mmol) der Monomermischung im gewünschten Verhältnis sind in einem 1-l-Dreihalskolben unter Gaszufuhr, KPG-Rührer und Rückflußkühler in 250 ml 1,5 M wäßriger Natriumcarbonatlösung zu lösen und die Lösung durch mehrfaches Evakuieren und Belüften mit Stickstoff zu entgasen.

Bei Inertgasatmosphäre wurden insgesamt 300 ml Toluol zugesetzt. Ein Teil des Toluols wurde dazu verwendet, den Katalysator, 160 mg ($1,38 \cdot 10^{-4}$ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) in den Reaktionskolben zu überführen. Unter kräftigem Rühren wurde die Mischung in einem Ölbad von 150°C 12 Stunden zum Sieden erhitzt. Dabei fällt das Copoly(m-phenylen) aus. Bei jedem Monomerverhältnis zeigt die Reaktionsmischung beim Erreichen des Siedepunktes eine charakteristische Färbung, die im weiteren Verlauf in die Farbe des Polymers übergeht. Die Polymere besitzen, abhängig vom eingesetzten Monomerverhältnis, eine charakteristische Farbe und eine charakteristische Konsistenz. Im Bereich zwischen 70 und 80% meta-Monomer fallen sie körnig an, ansonsten stellen sie feine Pulver dar. Die charakteristischen Farben während der Reaktion und die Farben und Konsistenzen der Copoly(m-phenylen)e sind nachfolgender Tabelle zu entnehmen.

Polymer	Farbe während der Reaktion	Farbe und Konsistenz des Produkts
PPP ¹	hellgelb	hellgelbes Pulver
PMPP 25/75 ²	dunkelgelb	elfenbeinfarbenes Pulver
PMPP 35/65 ²	hellbraun	weißes Pulver
PMPP 50/50 ²	braunviolett	weißes Pulver
PMPP 60/40 ²	braun	weißes Pulver
PMPP 65/35 ²	hellbraun	weißes Pulver
PMPP 70/30 ²	rotbraun	hellgraue Körner
PMPP 80/20 ²	grau	graue Körner
PMP ³	weiß	weißes Pulver

¹ Poly(p-phenylen): Synthetisiert aus 100% para-Monomer und 0% meta-Monomer

² Poly(m-phenylen-co-p-phenylen) m/n: Synthetisiert aus m% meta-Monomer und n% para-Monomer

³ Poly(m-phenylen): Synthetisiert aus 100% meta-Monomer und 0% para-Monomer

Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung nach Erkalten in etwa 1 l Methanol eingegossen und unter Rühren mit 6 N Salzsäure angesäuert. Setzt die Kohlendioxidentwicklung nicht sofort ein, so setzt man in Portionen von 50 ml solange Wasser zu, bis eine flotte Reaktion einsetzt. Nach dem Abklingen der Gasentwicklung wird das Gemisch ca. 24 Stunden auf 0°C gekühlt. Dabei sammelt sich das Polymer am Boden und wird schließlich abgesaugt. Die unsubstituierten Copoly(m-phenylen)e sind in normalen organischen Lösungsmitteln

unlöslich. Die Reinigung kann daher nur durch Waschen erfolgen. Dazu wird das Polymer mit großen Mengen Wasser und Ethanol gewaschen. Ethanol dient dabei gleichzeitig als Vermittler, da das Polymer von Wasser Oberhaupt nicht benetzt wird. Schließlich wird im Vakuum bei 70°C 12 Stunden lang getrocknet. Die Ausbeuten betragen typischerweise 90%.

- 5 Die Bildung von Copolymeren kann mit Hilfe von FT-IR-Spektroskopie (KBr-Preßlinge) und ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektroskopie gezeigt werden. Die FT-IR-Spektren verschiedener Poly(m-phenylen-co-p-phenylen)s (Nomenklatur vgl. obenstehende Tabelle) sind im Bereich von 2000 cm^{-1} bis 600 cm^{-1} in Fig. 2 dargestellt, exemplarische ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektren befinden sich in Fig. 3. Die Spektren zeigen, abhängig vom eingesetzten Monomeren-Verhältnis kontinuierliche Veränderungen und dokumentieren das Vorhandensein von Copolymeren.

2. Maßnahme: Sulfonierung eines unsubstituierten Copoly(m-phenylen)s

a) Vorbereitung des Lösungsmittels

- 15 100 ml Chloroform werden zur Entfernung des darin enthaltenen Ethanol mit 5 ml Chlorsulfonsäure versetzt und das Chloroform anschließend über eine kleine Vigreux-Kolonne abdestilliert. Zur Sulfonierung wird das mit Chlorwasserstoff gesättigte, an der Luft rauchende Chloroform eingesetzt.

b) Sulfonierung des Copoly(m-phenylen)s

- 20 500 mg eines unsubstituierten Copoly(m-phenylen)s gem. Struktur (1) ($\text{R}_1 - \text{R}_8 = \text{H}$), das aus 65% meta- und 35% para-Monomer synthetisiert wird und das nach den Befunden aus der FT-IR-Spektroskopie 58% meta-Wiederholungseinheiten enthält, werden in 40 ml des nach 2a) bereiteten Chloroforms suspendiert. Durch einen Tropftrichter wird eine Lösung von 0,25 ml Chlorsulfonsäure in 20 ml Chloroform unter kräftigem Rühren schnell zugesetzt. Nach erfolgter Zugabe ist die Reaktionszeit gemessen worden. Im Verlauf der Sulfonierung ballt sich das zunächst feinverteilte Polymer etwas zusammen. Nach 30 Sekunden wird die Reaktion mit 40 ml Methanol gestoppt, wobei die Farbe von braun nach hellgrün umschlägt. Das Polymer wird abzentrifugiert und einmal mit Methanol sowie zweimal mit Ether gewaschen und schließlich im Vakuum getrocknet.

- 30 Die Ausbeute beträgt 320 mg hygroskopisches, sulfoniertes Material, das in dipolar-aprotischen Lösungsmitteln, wie N,N-Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid unter Erwärmen löslich ist. Es ist hellgelb.

Der Sulfonierungsgrad berechnet sich aus der Elementaranalyse (C, H, S). Dazu ist für das sulfonierte Material die Summenformel

- 35 $\text{C}_6\text{H}_4-x(\text{SO}_3^- \text{H}_3\text{O}^+)_x \cdot y \text{H}_2\text{O}$

- zugrunde zu legen. Die FT-IR-Spektroskopie liefert den Hinweis auf SO_3 -Gruppen und H_2O . Für die Berechnung ist ein unendlicher Polymerisationsgrad und eine homogene Verteilung der Sulfonsäuregruppen angenommen worden. Die Endgruppen sind jeweils zu vernachlässigen. x ist der Sulfonierungsgrad, d. h. die mittlere Anzahl an Sulfonsäuregruppen pro Wiederholungseinheit. Durch y wird zusätzliches Wasser, das von dem hygroskopischen Material aus der Luft angezogen wird, erfaßt. Die Molmasse einer Formeleinheit beträgt (o. B. d. M.):

$$M_{\text{FE}} = 76,10 + 98,08x + 18,02y.$$

- 45 Der Kohlenstoffgehalt x_{C} (Gew.-Anteil), den die Elementaranalyse liefert, berechnet sich zu:

$$x_{\text{C}} = 72,06 / (76,10 + 98,08x + 18,02y) \quad (1)$$

entsprechend gilt für den Schwefelgehalt x_{S} (Gew.-Anteil), den die Elementaranalyse liefert:

- 50 $x_{\text{S}} = 32,06x / (76,10 + 98,08x + 18,02y) \quad (2)$

Mit Hilfe der Gln. (1) und (2) lassen sich nun aus den gemessenen Werten x_{C} und x_{S} die unbekannten Werte x und y berechnen.

- 55 Es ergeben sich:

$$y = (4 / x_{\text{C}}) - 12,24 \cdot (x_{\text{S}} / x_{\text{C}}) - 4,225$$

$$x = (0,7347 / x_{\text{C}}) - 0,1837y - 0,7759.$$

- 60 Darüber hinaus liefert die Elementaranalyse noch den Wasserstoffgehalt x_{H} (Gew.-Anteil). Dieser wird zur Überprüfung der berechneten Werte x und y herangezogen. Aus x und y ist der Wasserstoffgehalt berechnet und mit dem tatsächlich gemessenen Wert verglichen worden. Es gilt für x_{H} :

- 65 $x_{\text{H}} = (4 - x + 3x + 2y) \cdot 1,01 / M_{\text{FE}}$
 $= (2 + x + y) / (37,67 + 48,55x + 8,921y).$

Die folgende Tabelle enthält die Werte für einige Sulfonierungsversuche, die überwiegend bei gleichen Reaktionszeiten durchgeführt werden:

Reaktions- zeit, (sec)	x_C (%)	x_S (%)	Sulfonie- rungsgrad x (%)	y	x_H , erwartet (%)	x_H , gemessen (%)
---------------------------	-----------	-----------	-----------------------------------	-----	-------------------------	-------------------------

20	71,80	6,13	19,21	0,3010	5,02	4,93
30	68,11	8,01	26,45	0,2084	4,72	4,91
35	67,91	8,27	27,39	0,1746	4,66	4,88

3. Maßnahme: Überführung eines sulfonierten Copoly(m-phenylen)s in die Na^+ -Form

Eine Probe eines Copoly(m-phenylen) gemäß Beispiel 2b), das mit 30 sec Reaktionsdauer sulfoniert worden ist, (Sulfonierungsgrad 26,45%) ist etwa 7 Tage mit einem Überschuß an 0,1 N Natronlauge zu rühren. Danach wird abfiltriert und bis zur Neutralität mit destilliertem Wasser, danach mit Methanol und Diethylether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Das Material verliert dabei seine hellgelbe Farbe und geht in ein graues Pulver über. Unter Zugrundelegung der Summenformel



werden wie in Beispiel 2b) die Werte für x und y aus der Elementaranalyse berechnet. Es ergeben sich:

$$y = (4 / x_C) - 12,7324 \cdot (x_S / x_C) - 4,223$$

$$x = (0,7062 / x_C) - 0,1766y - 0,7458$$

ferner gilt für x_H :

$$x_H = (4 - x + 2y) / (75,35 + 101,03x + 17,84y)$$

gemessene Werte: $x_C = 66,91\%$, $x_S = 6,27\%$, $x_H = 4,56\%$
daraus folgt: $x = 21,03\%$, $y = 0,5623$, x_H , erwartet = $4,61\%$.

Angesichts des recht groben Verfahrens zeigen die Sulfonierungsgrade vor und nach der Behandlung mit Natronlauge recht gute Übereinstimmung.

4. Maßnahme: Herstellung einer Elektrolytmembran aus einem sulfonierten Copoly(m-phenylen)

400 mg des gemäß Beispiel 2 sulfonierten Copoly(m-phenylen)s mit 26,5% Sulfonierungsgrad sind mit 4,5 ml N,N-Dimethylformamid zu einem Brei anzurühren. Unter Rühren wird die Mischung in einem Heizbad von $150^\circ C$ solange erhitzt, bis eine klare, gelbe Lösung entsteht. Diese ist in eine Petrischale einzubringen. Auf einer exakt waagerechten Unterlage wird das Lösungsmittel zunächst 2 Stunden bei $80^\circ C$ und dann 12 Stunden bei Raumtemperatur abgedampft. Der entstandene Film wird durch Einlegen der Petrischale in destilliertes Wasser von der Unterlage abgelöst, wobei eine gequollene Membran entsteht, deren Dicke bei etwa $72 \mu m$ liegt.

5. Maßnahme: Messung der Leitfähigkeit der Polymerelektrolyt-Membran gemäß Maßnahme 4

Eine gemäß Maßnahme 4 hergestellte Elektrolytmembran wird zunächst 24 Stunden in 1 N Schwefelsäure äquilibriert. Die Messung erfolgt in 1 N Schwefelsäure in einer Apparatur, bestehend aus zwei durch die Membran getrennten Halbzellen mit Platinelektroden. Gemessen wird mit Wechselstrom der Frequenz 1 kHz. Zunächst wird der Widerstand mehrfach ohne Membran und dann mehrfach mit Membran gemessen und die beiden Mittelwerte gebildet. Durch Differenzbildung $R_{mit} - R_{ohne}$ wird danach der Einbauwiderstand $R_{Membran}$ der Membran berechnet.

Allgemein berechnet sich der Widerstand der Membran aus

$$R_{Membran} = roh \cdot d / A$$

mit roh = spezifischer Widerstand
 d = Membrandicke
 A = Querschnittsfläche der Meßzelle

$$\rightarrow roh = R_{Membran} \cdot A / d$$

gemessene Werte: $R_{\text{Membran}} = 0,09 \Omega$; $d = 72 \mu\text{m}$; $A = 0,95 \text{ cm}^2$

$\rightarrow \text{roh} = 12,5 \Omega\text{cm}$.

- 5 Eine Vergleichsmessung mit Nafion 117 liefert einen spezifischen Widerstand von $8,5 \Omega\text{cm}$.

6. Maßnahme: Untersuchung des Quellungsverhalten einer gemäß Beispiel 4 hergestellten Polymerelektrolytmembran in Wasser

- 10 Ein Stück einer gemäß Maßnahme 4 hergestellten Membran wird im Vakuumtrockenofen 30 min bei 110°C und 300 hPa getrocknet. Die Masse beträgt 33,3 mg. Die Membran wird anschließend 30 min bei Raumtemperatur in Wasser gequollen. Zur erneuten Wägung wird die Membran nach Entnehmen aus dem Wasserbad kurz mit einem Filtrierpapier von anhaftendem Wasser befreit und schnell gewogen. Danach quillt sie 20 min lang bei 80°C und dann 30 min bei 90°C . Zum Schluß wird sie wieder 30 min bei 110°C und 300 hPa getrocknet. Danach beträgt die Masse wieder 33,3 mg. Die bestimmten Werte sind der folgenden Tabelle zu entnehmen. Die Wasseraufnahme ist in % vom Trockengewicht berechnet.

20	Temperatur ($^\circ\text{C}$)	Masse (mg)	Wasseraufnahme (mg)	Wasseraufnahme (%)
	Raumtemp.	43,0	9,7	29,1
25	80	44,7	11,4	34,2
	90	46	12,7	38,1

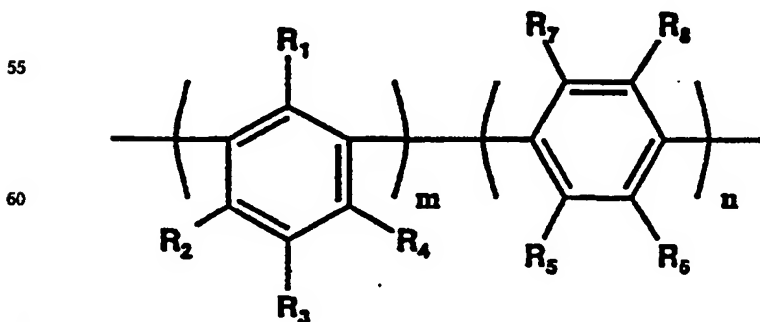
- 30 Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Membran auch in siedendem Wasser keinen merklichen Verlust ihrer mechanischen Stabilität zeigt.

Literaturübersicht

- 35 (1) Claesson, S.; Gehm, R.; Kern, W. Makromol Chem. 1951, 7, 46.
 (2) Wirth, H. O.; Müller, R.; Kern, W. Makromol. Chem. 1963, 77, 90.
 (3) Land, H. T.; Hatke, W.; Greiner, A.; Schmidt, H. W.; Heitz, W. Makromol. Chem. 1990, 191, 2005.
 (4) Noll, A.; Siegfried, N.; Heitz, W. Makromol. Chem., Rapid Commun. 1990, 11, 485.
 (5) Heitz, W.; Ullrich, R. Makromol. Chem. 1966, 98, 29.
 40 (6) Rau, I. U.; Rehahn, M. Polymer Comm. 1993, 34, 2889.
 (7) Rau, I. U.; Rehahn, M. Makromol. Chem. 1993, 194, 2225.
 (8) Rehahn, M.; Schlüter, A. D.; Wegner, G. Makromol. Chem. 1990, 191, 1991.
 (9) Rehahn, M.; Schlüter, A. D.; Wegner, G. Polymer 1989, 30, 1060.
 (10) Rehahn, M.; Schlüter, A. D.; Wegner, G. Polymer 1989, 30, 1054.
 45 (11) Yamamoto, T.; Hayashi, Y.; Yamamoto, A. Bull. Chem. Soc. Jap. 1978, 51(7), 2091.

Patentansprüche

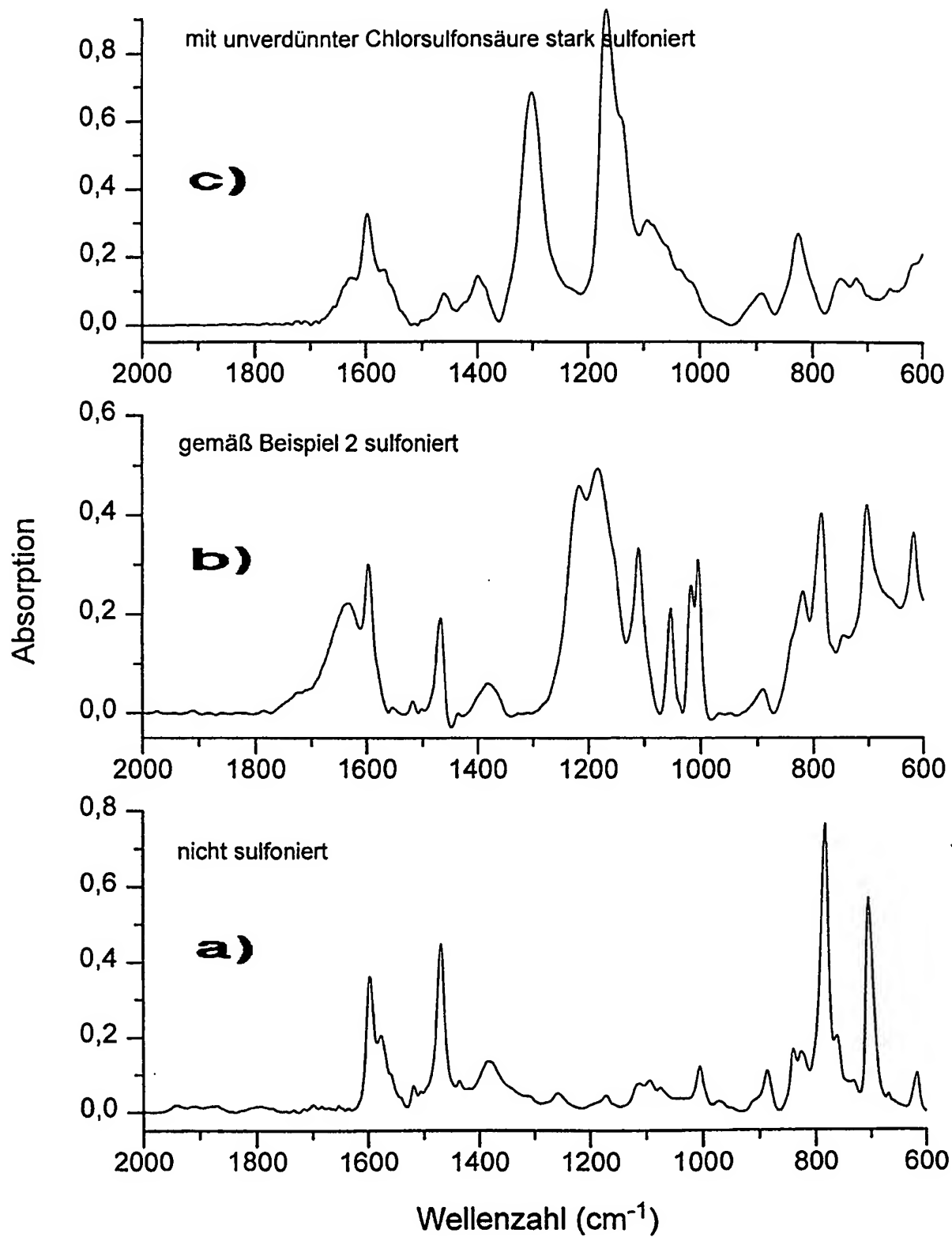
- 50 1. Polymerer Festkörperelektrolyt mit einem Rückgrat, das zumindest teilweise durch ionische Gruppen funktionalisiert ist, dadurch gekennzeichnet, daß das Rückgrat des Polymers ein Copoly(m-phenylen) aufweist, das wenigstens 20 Mol-% m-Phenylen-Einheiten enthält und von nachstehender Struktur ist:



wobei R1 bis R8 Wasserstoff, Aryl, Oxyaryl, Thioaryl, Sulfonaryl, Carbonylaryl, Oxyaryloxyaryl, Hydroxyl oder ionisch dissoziierbare Gruppen sind.

2. Polymerer Festkörperelektrolyt nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die dissoziierbaren Gruppen Sulfonyl, Carboxyl oder Phosphoryl sind.
3. Polymerer Festkörperelektrolyt nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß $m + n$ dem Polymerisationsgrad entspricht und wenigstens 15 beträgt.
4. Polymerer Festkörperelektrolyt nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Struktur des Copoly(m-phenyl)s einer statistischen, alternierenden oder segmentierten Ordnung entspricht.
5. Polymerer Festkörperelektrolyt nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Substituenten R2/R3 oder R3/R4 und/oder R5/R6 oder R7/R8 annelierte Arylenringe sind.
6. Polymerer Festkörperelektrolyt nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens einer der 8 Substituenten R1 bis R8 Wasserstoff ist.
7. Polymerer Festkörperelektrolyt nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerrückgrat ein Terpolymer ist.
8. Polymerer Festkörperelektrolyt nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer gemischte Sulfonsäure- und Carbonsäurefunktionalitäten enthält.
9. Polymerer Festkörperelektrolyt nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Copoly(m-phenyl)en aus 65% 3-Bromphenylboronsäure und 35% 4-Bromphenylboronsäure synthetisiert ist.
10. Polymerer Festkörperelektrolyt nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Rückgrat des Polymers hydrophob ist.
11. Verfahren zur Herstellung eines polymeren Festkörperelektrolytes nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer ein Copoly(m-phenyl) ist, das unter Zugabe eines Sulfonierungsmittel sulfoniert wird, daß das sulfonierte Copoly(m-phenyl) in einem organischen Lösungsmittel gelöst wird und auf einen Träger aufgebracht wird, auf dem das Lösungsmittel abgedampft wird, daß unter Zugabe von Wasser der auf dem Träger verbleibende Film abgelöst und aufgequollen wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als organisches Lösungsmittel ein dipolar-aprotisches Lösungsmittel verwendet wird, bspw. N,N-Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid.
13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Sulfonierungsmittel Chlorsulfonsäure, Oleum, konzentrierte Schwefelsäure, eine Mischung aus Schwefelsäure und Thionylchlorid oder Schwefeltrioxid verwendet wird.
14. Verwendung des polymeren Festkörperelektrolyts nach einem der Ansprüche 1 bis 9 als Polymerelektrolyt-Membran in Brennstoff- oder in Elektrolytzellen.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

**Fig. 1**

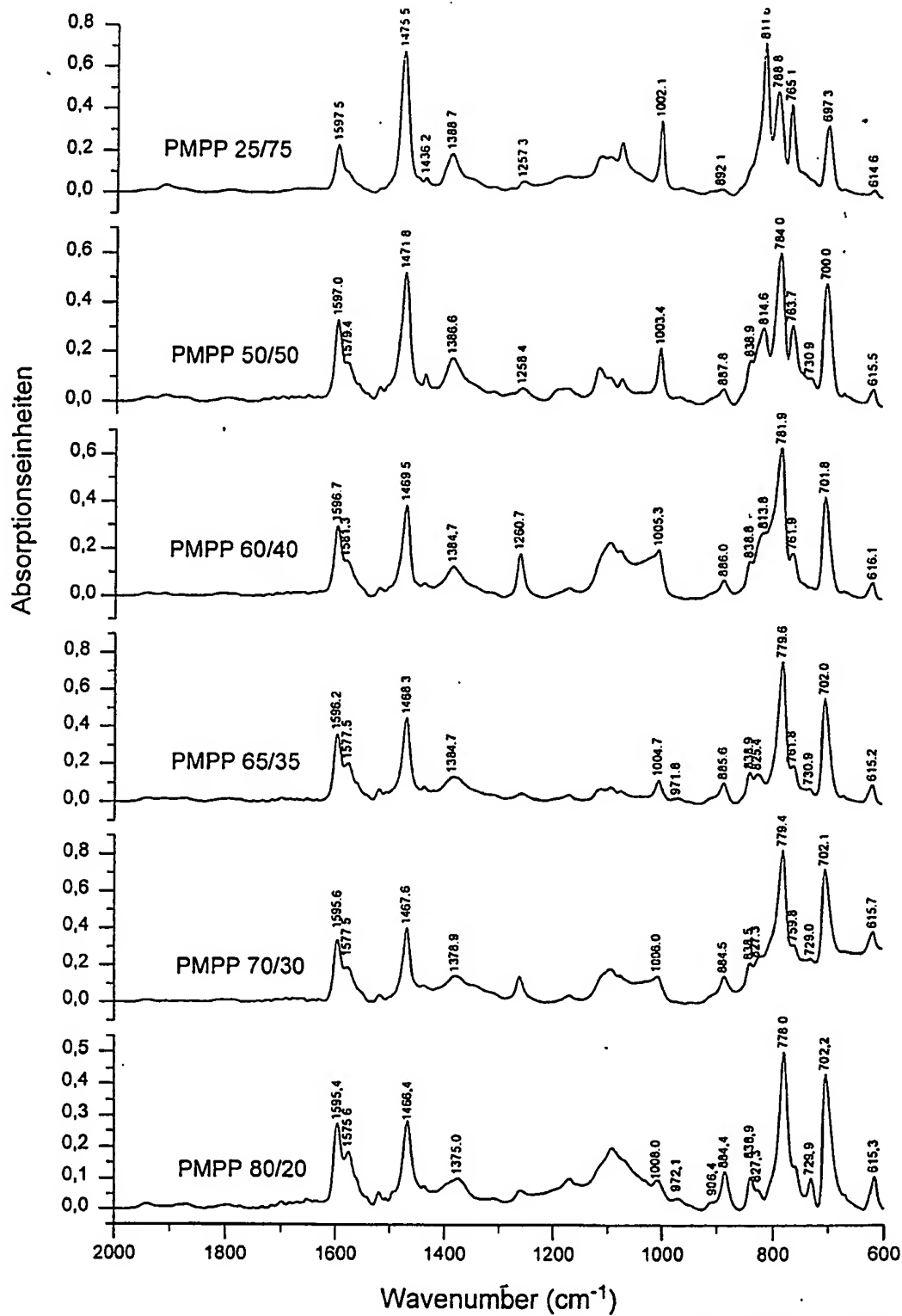


Fig. 2

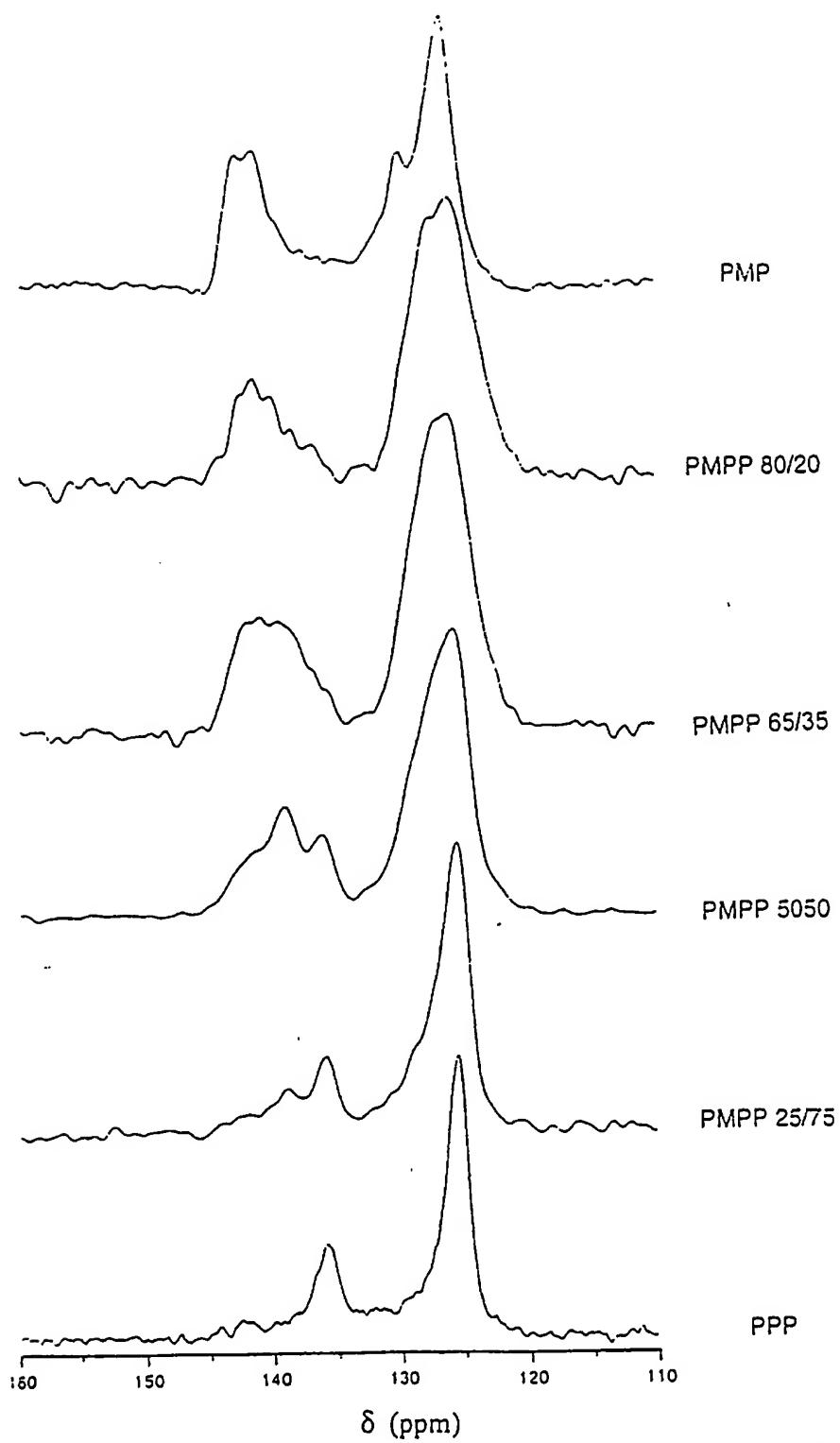


Fig. 3